

**FR2824821****Priority number: FR20010006534**

A method for the preparation of an optical glass, incorporating a hydrophobic and/or oil-repellent coated surface, for edge grinding consists of depositing, on the surface of the glass, a temporary protective coating conferring to the glass a surface energy at least equal to 15 mJ/m<sup>2</sup>. Independent claims are also included for: (a) a glass prepared for edge grinding incorporating a hydrophobic and/or a oil-repellent coating and with a temporary protective layer conferring a surface energy of at least 15 mJ/m<sup>2</sup>; (b) a method for the production of an edge ground glass with hydrophobic and/or oil-repellent surface properties. The protective layer may comprise fluorides of magnesium, lanthanum, aluminum, or cerium, especially preferably a mixture of alumina and praseodymium oxide.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) Nº de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 824 821

(21) Nº d'enregistrement national : 01 06534

(51) Int Cl<sup>7</sup> : C 03 C 17/00, C 03 C 17/22, 17/23, 17/32, B 05 D 5/10

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 17.05.01.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.11.02 Bulletin 02/47.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : ESSILOR INTERNATIONAL - COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : LACAN PASCALE et CONTE DOMINIQUE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET HARLE ET PHELIP.

(54) PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN VERRE APTE AU DEBORDAGE, VERRE AINSI OBTENU ET PROCÉDÉ DE DEBORDAGE D'UN TEL VERRE.

(57) L'invention a pour objet un procédé pour rendre apte au débordage un verre comportant un revêtement de surface hydrophobe et/ ou oléophobe.

Conformément à l'invention, caractérisé en ce que l'on dépose à la surface dudit verre une couche protectrice temporaire conférant au verre une énergie de surface au moins égale à 15 mJ/m<sup>2</sup>.

FR 2 824 821 - A1



La présente invention se rapporte au domaine du débordage des verres, tout particulièrement des verres ophtalmiques.

Un verre ophtalmique résulte d'une succession d'opérations de moulage et/ou de surfaçage / polissage qui déterminent la géométrie des 5 deux surfaces optiques convexe et concave dudit verre, puis de traitements de surface appropriés.

La dernière étape de finition d'un verre ophtalmique est l'opération de débordage qui consiste à usiner la tranche ou périphérie du verre de façon à la conformer aux dimensions requises pour adapter le verre à la monture de 10 lunette dans laquelle il est destiné à prendre place.

Le débordage est réalisé généralement sur une meuleuse comprenant des meules diamantées qui effectuent l'usinage tel que défini ci-dessus.

Le verre est maintenu, lors de cette opération, par des organes de 15 blocage intervenant axialement.

Le mouvement relatif du verre par rapport à la meule est contrôlé, généralement numériquement, afin de réaliser la forme souhaitée.

Comme cela apparaît, il est tout à fait impératif que le verre soit fermement maintenu lors de ce mouvement.

20 Pour cela, avant l'opération de débordage, on effectue une opération de glantage du verre, c'est à dire que l'on vient positionner sur la surface convexe du verre un moyen de maintien ou gland.

Un patin de maintien, tel qu'une pastille autocollante, par exemple un adhésif double face, est disposé entre le gland et la surface convexe du 25 verre.

Le verre ainsi équipé est positionné sur l'un des organes axiaux de blocage précités, le second organe de blocage axial venant alors serrer le verre sur sa face concave par l'intermédiaire d'une butée, généralement en élastomère.

30 Lors de l'usinage, un effort de couple tangentiel est généré sur le verre, ce qui peut engendrer une rotation du verre par rapport au gland si le système de maintien du verre n'est pas assez efficace.

Le bon maintien du verre dépend principalement de la bonne adhérence à l'interface patin de maintien/ surface convexe du verre.

Les verres ophthalmiques de dernière génération comportent le plus souvent des revêtements de surface hydrophobes et/ou oléophobes antalissoirs associés à des revêtements anti-reflets.

Il s'agit le plus souvent de matériaux de type fluorosilane qui diminuent l'énergie de surface afin d'éviter l'adhérence de souillures grasses qu'il est ainsi plus facile d'éliminer.

Un des problèmes générés par ce type de revêtement de surface est qu'ils atteignent une efficacité telle que l'adhérence à l'interface patin/surface convexe s'en trouve altérée, voire compromise pour les revêtements hydrophobes et/ou oléophobes les plus efficaces.

Il devient donc tout à fait difficile d'effectuer des opérations de débordage satisfaisantes, en particulier pour des verres en polycarbonate dont le débordage génère des efforts beaucoup plus importants que pour les autres matières.

La conséquence d'une opération de débordage mal menée est la perte pure et simple du verre.

L'un des objets de l'invention consiste à fournir un moyen permettant d'effectuer le débordage d'un verre comportant en surface un revêtement hydrophobe et/ou oléophobe, moyen qui puisse s'intégrer dans le processus de fabrication du verre, et soit facile à mettre en oeuvre pour l'opérateur qui réalise l'opération de débordage.

Le problème technique est résolu selon l'invention en déposant sur un verre comportant un revêtement de surface hydrophobe et/ou oléophobe, une couche protectrice temporaire conférant au verre une énergie de surface au moins égale à 15 mJ/m<sup>2</sup>.

Ainsi, il est possible d'obtenir une adhérence suffisante à l'interface patin de maintien/verre, pour des patins classiquement utilisés dans le domaine technique.

Il a déjà été proposé auparavant de déposer des couches temporaires sur des verres ophthalmiques, mais essentiellement dans le but d'assurer leur protection vis-à-vis de rayures et dégradations pouvant survenir lors de leur manipulation. C'est le cas, par exemple, dans la demande de brevet WO00/68326 concernant un procédé de fabrication d'articles optiques composites à partir de pellicules optiques collées, pellicules dont la surface

a été préalablement protégée par une couche protectrice qui peut être dissoute par la suite.

Dans la présente demande, le terme « verre » désigne un substrat en verre organique ou minéral, traité ou non, selon qu'il comporte un ou 5 plusieurs revêtements de nature diverse ou qu'il reste nu.

Lorsque le verre comporte un ou plusieurs revêtement(s) de surface, l'expression « déposer une couche sur le verre » signifie que l'on dépose une couche sur le revêtement extérieur du verre.

Les énergies de surface sont calculées selon la méthode Owens- 10 Wendt décrite dans la référence suivante : « Estimation of the surface force energy of polymers » Owens D.K., Wendt R.G. (1969) J. APPL. POLYM. SCI,13,1741-1747.

Les verres traités par le procédé de l'invention sont des verres qui comportent un revêtement de surface hydrophobe et/ou oléophobe et 15 préférentiellement des verres comportant à la fois un revêtement de surface hydrophobe et/ou oléophobe déposé sur un revêtement anti-reflets mono ou multicoche.

En effet, les revêtements hydrophobes et/ou oléophobes sont généralement appliqués sur des verres comportant un revêtement anti- 20 reflets, en particulier en matière minérale, afin de réduire leur tendance marquée à la salissure, par exemple vis à vis des dépôts graisseux.

Comme indiqué précédemment, les revêtements hydrophobes et/ou oléophobes sont obtenus par application, sur la surface du revêtement anti- reflets, de composés diminuant l'énergie de surface du verre.

25 De tels composés ont été largement décrits dans l'art antérieur, par exemple dans les brevets US-4410563, EP-0203730, EP-749021, EP- 844265, EP-933377.

Des composés à base de silanes porteurs de groupements fluorés, en particulier de groupement(s) perfluorocarbone ou perfluoropolyéther, sont le 30 plus souvent utilisés.

A titre d'exemples, on peut citer des composés de silazane, de polysilazane ou de silicone comprenant un ou plusieurs groupements fluorés tels que ceux cités précédemment.

Un procédé connu consiste à déposer sur le revêtement anti-reflets 35 des composés porteurs de groupements fluorés et de groupements Si-R , R

représentant un groupe —OH ou un précurseur de celui-ci, préférentiellement un groupe alcoxy. De tels composés peuvent effectuer, à la surface du revêtement anti-reflets, directement ou après hydrolyse, des réactions de polymérisation et/ou réticulation.

5 L'application des composés diminuant l'énergie de surface du verre est classiquement effectué par trempé dans une solution dudit composé, par centrifugation ou par dépôt en phase vapeur, notamment. Généralement, le revêtement hydrophobe et/ou oléophobe a une épaisseur inférieure à 10 nm, et mieux encore inférieure à 5 nm.

10 L'invention est mise en œuvre préférentiellement sur des verres comportant un revêtement de surface hydrophobe et/ou oléophobe conférant une énergie de surface inférieure à 14 mJoules/m<sup>2</sup> et mieux encore inférieure ou égale à 12 mJ/m<sup>2</sup>.

15 La couche protectrice temporaire va éléver l'énergie de surface du verre jusqu'à une valeur d'au moins 15 mJoules/m<sup>2</sup>.

Elle peut être appliquée sur une zone couvrant la totalité d'au moins une des deux faces du verre ou uniquement sur la zone destinée à recevoir le contact du patin de maintien dudit verre.

20 Plus précisément, il est d'usage de déposer le patin de maintien, associé au gland, sur la face convexe du verre. On peut donc couvrir avec la couche protectrice la totalité de la face convexe ou, alternativement, uniquement une zone centrale de la face convexe, en utilisant un masque ou toute autre technique appropriée.

25 Le dépôt peut couvrir uniformément la zone correspondante, c'est à dire qu'il présente une structure continue, mais il peut aussi présenter une structure discontinue, par exemple prendre la forme d'une trame.

Dans ce cas, on forme un dépôt intermittent, dont la surface reste suffisante pour permettre l'adhérence requise du patin de maintien.

30 Les dépôts à structure discontinue peuvent être obtenus par tampographie.

A la suite du dépôt de la couche protectrice temporaire, on obtient un verre apte au débordage.

35 C'est à dire qu'après débordage selon le procédé de l'invention, le verre présentera les dimensions requises pour convenablement s'insérer dans la monture qui lui est destinée.

Plus précisément, ce résultat est obtenu lorsque le verre, lors de l'opération de débordage, subit un désaxage maximum de 2°.

Une aptitude au débordage optimale correspond à un verre dont le désaxage est inférieur ou égal à 1°

- 5 La couche protectrice est constituée de tout matériau permettant d'élever l'énergie de surface du verre à propriétés hydrophobe et/ou oléophobe et susceptible d'être éliminée lors d'une opération ultérieure subséquente à l'étape de débordage.

Bien évidemment, le matériau doit être tel qu'il n'altère pas 10 définitivement les propriétés de surface du revêtement hydrophobe et/ou oléophobe et qu'après l'élimination de celui-ci, les propriétés optiques et de surface du verre sont globalement identiques à celles que le verre possédait avant le dépôt de la couche protectrice.

Préférentiellement, la couche protectrice temporaire est une couche 15 minérale, et particulièrement un fluorure ou un mélange de fluorures métalliques, un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques.

Comme exemple de fluorures, on peut citer le fluorure de magnésium MgF<sub>2</sub>, de lanthane LaF<sub>3</sub>, d'aluminium AlF<sub>3</sub> ou de cérium CeF<sub>3</sub>.

Des oxydes utilisables sont les oxydes de titane, d'aluminium, de 20 zirconium, ou de praséodyme.

Des mélanges d'alumine et d'oxyde de praséodyme sont recommandés.

Un matériau commercial particulièrement recommandé est le PASO2 de la société Leybold.

25 La couche protectrice peut être déposée par tout procédé classique convenable.

Généralement, les revêtements anti-reflets, hydrophobe et/ou oléophobe ont été déposés par évaporation, dans des cloches à vide et il est souhaitable de déposer la couche protectrice temporaire par la même 30 technique, ce qui permet d'effectuer l'ensemble des opérations à la suite, sans manipulation excessive des verres entre les étapes.

Lorsqu'elle est constituée d'une matière minérale, l'épaisseur de la couche protectrice est préférentiellement inférieure ou égale à 50 nm, et mieux encore varie de 5 à 50 nm.

D'une manière générale, si l'épaisseur de la couche protectrice est trop faible, on risque de modifier insuffisamment l'énergie de surface.

Si, au contraire, l'épaisseur de la couche protectrice est trop élevée, en particulier pour les couches essentiellement minérales, les inventeurs ont 5 trouvé qu'il risque d'apparaître des contraintes mécaniques au sein de la couche, ce qui peut être préjudiciable aux propriétés attendues.

De préférence, et tout particulièrement lorsque la couche protectrice temporaire est déposée sur la totalité d'une des faces du verre, le matériau présente un certain degré de transparence permettant d'effectuer sur le 10 verre des mesures classiques de puissance par un frontofocomètre.

Ainsi donc le verre apte au débordage selon l'invention présente de préférence une transmission d'au moins 18 %, de préférence au moins 40% selon la norme ISO8980/3.

En alternative aux matériaux de nature minérale précédemment cités, 15 on peut utiliser des encres classiques pour le marquage des verres ophtalmiques progressifs, et/ou les résines constituant le liant de ces encres.

Dans ce cas, il est possible de déposer des épaisseurs beaucoup plus élevées que dans le cas de couches purement minérales.

20 Les épaisseurs requises peuvent alors varier de 5 à 150 micromètres. Des résines de type alkyde sont particulièrement conseillées.

Le verre apte au débordage obtenu selon le procédé de l'invention peut être soumis à une opération de débordage tout à fait classique, excepté qu'il faut effectuer, en étape finale, une opération d'élimination de la 25 couche protectrice temporaire.

L'invention concerne donc également un procédé d'obtention d'un verre débordé à propriété de surface hydrophobe et/ou oléophobe, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 1) on choisit un verre apte au débordage, selon l'invention,
- 2) on procède au glantage dudit verre,
- 3) on déborde ledit verre,
- 4) on procède au déglantage dudit verre,
- 5) on récupère le verre ainsi débordé, et
- 6) on élimine la couche protectrice temporaire pour restituer au verre ses propriétés de surface hydrophobe et/ou oléophobe.

Comme indiqué ci-dessus, l'étape 3) de débordage proprement dite est classique et connue de l'homme de l'art.

Elle ne sera donc pas décrite en détail.

On peut préciser cependant que les patins de maintien utilisés 5 préférentiellement sont des pastilles autocollantes double face, par exemple des adhésifs de marque 3M.

L'étape d'élimination de la couche protectrice temporaire peut être effectuée soit en milieu liquide, soit par essuyage à sec, soit encore par une mise en oeuvre successive de ces deux moyens.

10 L'étape d'élimination en milieu liquide est de préférence effectué par une solution acide , en particulier une solution d'acide orthophosphorique, à des molarités pouvant varier de 0,01 à 1 N.

La solution acide peut également comprendre des agents tensio-actifs, anioniques, cationiques, ou amphotères.

15 La température à laquelle est menée l'étape d'élimination est variable, mais généralement, on procède à température ambiante.

L'élimination de la couche protectrice temporaire peut également être favorisée par action mécanique, préférentiellement par utilisation d'ultrasons.

20 En général, après le traitement avec le milieu liquide tel que la solution acide, l'essuyage à sec ou la combinaison des deux, l'étape d'élimination comprend une étape de nettoyage par une solution aqueuse de pH sensiblement égale à 7.

A la fin de l'étape d'élimination de la couche protectrice temporaire, le 25 verre présente des caractéristiques optiques et de surface du même ordre, voire quasiment identiques à celles du verre initial, comportant le revêtement hydrophobe et/ou oléophobe.

Les avantages liés à l'invention sont nombreux.

Le procédé selon l'invention est simple d'utilisation.

30 En particulier, l'homme du métier peut utiliser meuleuses et procédés de débordage classiques, sans avoir à modifier ceux-ci, ou de façon extrêmement limitée.

L'étape d'élimination de la couche protectrice temporaire est rapide.

Les verres aptes au débordage selon l'invention, en particulier les 35 verres comportant une couche protectrice temporaire en matière minérale,

peuvent faire l'objet de marquages au moyen d'encre diverses, communément utilisées par l'homme de l'art, pour les verres progressifs.

### Exemples

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

5

#### Exemple 1 :

##### 1.1 Préparation de verres comportant un revêtement hydrophobe et oléophobe :

On prépare des verres organiques porteurs de 3 revêtements anti-abrasion, anti-reflets, hydrophobe-oléophobe, déposés dans cet ordre sur le substrat.

Des verres organiques ORMA®, de puissance —2,00 dioptries, obtenus par polymérisation du diallyl carbonate de diéthylène glycol (monomère CR39®) et comportant un revêtement anti-abrasion de type polysiloxane correspondant à l'exemple 3 de la demande de brevet EP-614957 au nom de la demanderesse, sont chauffés à l'étuve pendant 3 heures à une température de 100°C.

Les verres sont ensuite disposés dans une machine de traitement sous vide LEYBOLD 1104 équipée d'un canon à électrons et d'une source d'évaporation à effet Joule.

On crée un vide secondaire par pompage des substrats, sans chauffage de ceux-ci.

On évapore successivement, avec le canon à électrons, 4 couches optiques anti-reflets haut indice(HI)/ bas indice(BI)/HI/BI : ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>.

On dépose ensuite un revêtement hydrophobe et oléophobe par évaporation d'un produit de marque OPTOOL DSX (composé comprenant des motifs perfluoropropylène) commercialisé par la société DAIKIN.

Le produit, sous forme liquide, est versé dans une capsule en cuivre, puis on laisse sécher le liquide à température ambiante et à pression atmosphérique.

La capsule en cuivre est ensuite placée dans un creuset à effet joule.

L'évaporation du produit est réalisée sous vide secondaire.

L'épaisseur de la couche déposée est inférieure à 10 nm.

Le contrôle de l'épaisseur déposée est effectué par balance à quartz.

### 1.2 Dépôt de la couche protectrice temporaire.

On procède ensuite au dépôt par évaporation de la couche protectrice temporaire :

Un matériau identifié sous le nom de PASO 2, qui est un mélange  
5 d'alumine et d'oxyde de praséodyme, commercialisé par la Société Leybold,  
est évaporé au canon à électrons.

L'évaporation est non réactive (sans oxygène).

L'épaisseur physique de la couche protectrice déposée est de 25 nm.

Le contrôle de l'épaisseur déposée est effectué par balance à quartz.

10 Le verre est récupéré après réchauffage de l'enceinte, puis  
remise à l'atmosphère de la chambre de traitement.

### 1.3) Débordage :

Le verre résultant de l'étape 1,2 est soumis à une opération de débordage classique sur une meuleuse gamma de la société Essilor.

15 On utilise comme patin de maintien une pastille autocollante 3M, de diamètre 25 mm et un gland de la société Essilor de même diamètre.

La meule d'ébauche plastique : polycarbonate présente un diamètre de 155 mm et tourne à 2850 tours/minute.

20 Lors de l'opération de débordage, le désaxage du verre est inférieur à 1°.

A ce stade les verres débordés récupérés peuvent être directement placés dans la monture qui leur est destinée, puis traités selon l'étape 1.4 suivante, ou traités selon l'étape 1.4 avant d'être insérés dans la monture.

### 1.4) Elimination de la couche protectrice.

25 On utilise pour cette étape une petite cuve à ultra sons modèle :  
B2200 E2 BRANSON

Puissance ultra sons : 60 watts

Fréquence ultra sons : 47 kHz / - 6 kHz

Les verres obtenus lors de l'étape 1,3 sont plongés dans une  
30 solution d'acide orthophosphorique dilué à 0,1 N, à température ambiante (avec ultra sons et sans chauffage) pendant une durée de 2 minutes, puis rincés à l'eau ou à l'alcool isopropylique et essuyés.

Les verres obtenus présentent d'excellentes caractéristiques optiques ainsi que d'excellentes propriétés hydrophobes et oléophobes.

**Exemple2**

Les étapes 1.1, 1.2 et 1.4 de l'exemple 1 sont reproduits à l'identique, excepté que ceux-ci sont effectués sur des lames planes, de même matière que les substrats ORMA® CR39 ® .

5 On mesure les angles de contact aux différentes étapes du procédé.

L'utilisation de lames planes facilite ces mesures.

Les angles de contact ont été mesurés:

Dans une salle climatisée : température ambiante  $T^\circ = 21^\circ \text{ +/- } 1^\circ\text{C}$ , taux d'humidité relative  $Rh = 55\% \text{ +/- } 5\%$ .

10 Avec un goniomètre Digidrop modèle GBX avec 3 liquides : eau déionisée, glycérol et diiodométhane

Les énergies de surface sont calculées suivant le modèle d'Owens-Wendt 2 composantes par l'appareil DGD/fast 60 de la société GBX Instrumentations scientifique utilisant un logiciel Windrop.

15 Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

**Tableau I**

	Substrat plan obtenu après l'étape 1.1 (substrat initial)	Substrat plan obtenu après l'étape 1.2 (avec couche protectrice temporaire de Paso 2)	Substrat plan obtenu après l'étape 1.4 (Après élimination de la couche protectrice temporaire de Paso 2)
Angle eau	118 ° +/- 0,75	49° +/- 3,5	112° +/- 0,95
Angle glycérol	105 ° +/- 0,97	44° +/- 0,9	103° +/- 0,65
Angle diiodométhane	92 ° +/- 2	30° +/- 3,8	91° +/- 3,72
Composante polaire	0,93 mJ/m²	20,60 mJ/m²	2,29 mJ/m²
Composante disperse	10,34 mJ/m²	31,99 mJ/m²	9,78 mJ/m²
Energie totale (Owens-Wendt)	11,4 mJ/m² +/- 0,5	52,6 mJ/m² +/- 0,8	11,7 mJ/m² +/- 0,5

On constate qu'avec la couche protectrice temporaire à base de Paso 2, les énergies de surface sont élevées : Des verres ophtalmiques constituée d'un tel matériau sont donc aptes au débordage et autorisent 5 l'utilisation d'un grand choix de pastilles autocollantes ainsi qu'un grand choix d'encre pour le marquage des verres.

Les énergies de surface obtenues après élimination de la couche protectrice de Paso 2 redeviennent pratiquement identiques à celles obtenues pour le verre initial, comportant le revêtement anti-reflets et le 10 revêtement hydrophobe et oléophobe.

Les caractéristiques de surface du revêtement hydrophobe et oléophobe sont conservées.

### **Exemple 3**

15 Des verres ORMA ® de puissance optique —2,00 dioptries sont traités selon le procédé de l'exemple 1, étape 1.1, afin d'obtenir des verres à propriétés anti-reflets, hydrophobe et oléophobe.

Ces verres sont ensuite traités par moitié : une moitié selon le protocole décrit dans l'exemple 1 étape 1.2 reçoit une couche protectrice, 20 tandis que l'autre moitié, masquée par un cache métallique, ne reçoit pas de couche protectrice.

La partie du verre revêtue de la couche protectrice est ensuite traitée selon le protocole de l'exemple 1, étape 1.4, par immersion par moitié de l'échantillon, dans le bain d'acide.

25 Sur chacune des deux parties du verre, on effectue :

- des mesures de réflexion visuelle  $R_v$  et de réflexion moyenne  $R_m$  selon la norme ISO/WD 8980-4
- des mesures colorimétriques de l'angle de teinte  $h$  et de la Chroma  $C^*$  avec un spectrophotomètre ZEISS (angle 15°) et calculées dans le système CIE lab 1964 ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ).

30 Les résultats obtenus figurent dans le tableau II ci-dessous.

**Tableau II**

	Moitié n'ayant pas reçu de dépôt de la couche protectrice	Moitié ayant reçu le dépôt de la couche protectrice, puis élimination de celle-ci
h	135° +/- 2°	135° +/- 2°
C*	7,2	7,3
Rv	0,72	0,71
Rm	0,74	0,75

5 Les valeurs colorimétriques obtenues après application de la couche de paso2, puis élimination de celle-ci sont pratiquement identiques à celles de la partie du verre qui n'a pas reçu de couche de Paso 2 : la couche protectrice de Paso 2 et son élimination chimique ne modifient pas les caractéristiques colorimétriques du revêtement anti-reflets.

10

**Exemple 4 :**

Dans cet exemple, on effectue le dépôt d'une couche protectrice temporaire par tampographie. Les dépôts ont été effectués sur des verres de puissance négative —2.00 dioptries en ORMA® identiques à ceux issus 15 de l'étape 1.1 de l'exemple 1.

15

On utilise une encre référencée sous le n° : 03XH622 2030

Diluant 4909

Fabricant : Tiflex adresse: B.P. 3.01450.PONCIN.FRANCE.

20

On rajoute 10% de diluant dans la formulation initiale de l'encre pour adapter la viscosité de la solution.

25

La machine de tampographie utilisée est du type MTHV2

(Fabricant : Automation & Robotics)

Le tampon utilisé est en silicium

Cliché gravé (profondeur 10 à 20µm.) et tramé (taux de remplissage

de 20% à 40%)

L'encre est appliquée par tampographie sur le verre.

Le séchage est effectué à l'air ambiant ou dans une étuve à 50°C pendant un temps supérieur ou égal à 5 minutes.

Il en résulte une couche d'encre discontinue (trame), dont l'adhérence sur la surface du verre est suffisante pour ne pas être dégradée lors du transport.

- Le débordage du verre ainsi revêtu est alors effectué en plaçant une 5 pastille autocollante double face de 3M sur la couche d'encre.

Les verres obtenus sont aptes au débordage et peuvent être insérés dans des montures après débordage.

Un exemple comparatif est effectué sur un verre ne comportant pas de couche protectrice temporaire.

- 10 Le verre subit un fort désaxage durant l'opération de débordage et ne peut être inséré dans la monture correspondante.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau III

**Tableau III**

15

	Encre	Profondeur cliché	trame	séchage	Aptitude au débordage
Ex1	Tiflex	10-12µm	20%	air	oui
Ex2	Tiflex	10-12µm	25%	air	oui
Ex3	Tiflex	10-12µm	30%	air	oui
Ex4	Tiflex	10-12µm	40%	air	oui
Exemple comparatif	-	-	-	-	non

### Revendications

1. Procédé pour rendre apte au débordage un verre comportant un revêtement de surface hydrophobe et/ou oléophobe, caractérisé en ce que l'on dépose à la surface dudit verre une couche protectrice temporaire conférant au verre une énergie de surface au moins égale à 15 mJ/m<sup>2</sup>.  
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, avant le dépôt de la couche protectrice, le verre comportant un revêtement de surface hydrophobe et/ou oléophobe présente une énergie de surface initiale inférieure ou égale à 14 mJ/m<sup>2</sup>.  
10
3. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'énergie de surface initiale est inférieure ou égale à 12 mJ/m<sup>2</sup>.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche protectrice est déposée sur une zone couvrant la totalité d'au moins une des deux faces dudit verre.  
15
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche protectrice est déposée uniquement sur une zone destinée à recevoir le contact d'un patin de maintien dudit verre.  
20
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche protectrice présente une structure continue.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite couche protectrice présente une structure discontinue.  
25
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la couche protectrice se présente sous la forme d'une trame.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche protectrice est une couche minérale.  
30
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la couche protectrice comprend un ou plusieurs fluorures métalliques ou un ou plusieurs oxydes métalliques.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le fluorure est MgF<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub> ou CeF<sub>3</sub>.  
35

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'oxyde est choisi parmi les oxydes de titane, d'aluminium ou de zirconium.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 caractérisé en ce que la couche protectrice est déposée par évaporation.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que la couche protectrice a une épaisseur inférieure ou égale à 50 nm.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la couche protectrice a une épaisseur variant de 5 à 50 nm.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la couche protectrice est constituée d'une encre de marquage pour verre ophtalmique et/ou du polymère constituant le liant de celle-ci.
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la couche protectrice a une épaisseur d'au moins 5 micromètres.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement de surface hydrophobe et/ou oléophobe comprend un silane porteur de groupements fluorés.
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement de surface hydrophobe et/ou oléophobe a une épaisseur inférieure à 10 nm.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le verre comprend un revêtement anti-reflets sur lequel le revêtement hydrophobe et/ou oléophobe est déposé.
21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le revêtement anti-reflets est constitué d'une matière minérale.
22. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le revêtement anti-reflets comporte plusieurs couches.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que le revêtement anti-reflets est déposé par évaporation.
24. Verre apte au débordage, caractérisé en ce qu'il comprend un revêtement hydrophobe et/ou oléophobe sur lequel est déposé une

couche protectrice temporaire conférant au verre une énergie de surface au moins égale à 15 mJ/m<sup>2</sup>.

25. Procédé d'obtention d'un verre débordé à propriété de surface hydrophobe et/ou oléophobe, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 1) on choisit un verre tel que défini selon la revendication 24,
- 2) on procède au glantage dudit verre,
- 3) on déborde ledit verre,
- 4) on procède au déglantage dudit verre,
- 10 5) on récupère le verre ainsi débordé, et
- 6) on élimine la couche protectrice temporaire pour restituer au verre ses propriétés de surface hydrophobe et/ou oléophobe.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'étape d'élimination de la couche protectrice temporaire comprend une étape de traitement du verre récupéré lors de l'étape 5 par une solution acide.

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que la solution acide est une solution d'acide orthophosphorique.

28. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'étape d'élimination de la couche protectrice temporaire comprend une étape d'essuyage à sec.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 28, caractérisé en ce que l'étape d'élimination comprend également l'application d'ultrasons.

30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 29, caractérisé en ce que l'étape d'élimination de la couche protectrice temporaire comprend en outre une étape de nettoyage par une solution aqueuse de pH sensiblement égal à 7.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE



2824821

## RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
nationalFA 603012  
FR 0106534

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 2 392 768 A (RYAN JOSEPH D) 8 janvier 1946 (1946-01-08) * page 1, colonne de gauche, ligne 1 - ligne 3 * * page 1, colonne de gauche, ligne 51 - page 1, colonne de droite, ligne 8 * ---	1-30	C03C17/00 C03C17/22 C03C17/23 C03C17/32 B05D5/10
A	WO 01 02496 A (PPG IND OHIO INC) 11 janvier 2001 (2001-01-11) * abrégé * * revendication 1 * -----	1-30	
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)			
C03C			
2		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
		7 janvier 2002	Grenette, S
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

2824821

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0106534 FA 603012**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 07-01-2002.  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2392768 A	08-01-1946	AUCUN	
WO 0102496 A	11-01-2001	AU 5761800 A WO 0102496 A2	22-01-2001 11-01-2001

EPO FORM P0485